Chemie

Die Hydrate des Xenons und Kryptons

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

Von

Bernhard Braun

aus Bedburg.

1938

Druckerei u. Verlag wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch, Würzburg

Berichterstatter::

Professor Dr. A. von Antropoff.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

A. I. Allgemeine Geschichte der Gashydrate 1

II. Geschichte der Edelgashydrate 2

B. I. Xenonhydrat

a) Quantitative Synthese 5

b) Die Dissoziationsdrucke 8

c) Die Berechnung der Zusammensetzung nach der de Forcand'schen Methode 10

d) Das Kristallsystem und die röntgenographische Untersuchung 12

e) Die Zusammensetzung 14

II. Kryptonhydrat

a) Quantitative Synthese 15

b) Die Dissoziationsdrucke 20

c) Die Berechnung der Zusammensetzung nach der Methode von de Forcand 22

d) Das Kristallsystem 22

e) Die Zusammensetzung 22

III. Argonhydrat.

A. I. Allgemeine Geschichte der Gashydrate.

Die kristalline Substanz, die sich aus feuchtem Chlorgas oder aus Chlorwasser schon oberhalb 0° C bildet, hielt man zuerst für festes Chlor. 1810 wies Davy jedoch nach, daß es sich um eine Verbindung des Gases mit Wasser handele, weil trockenes Chlor bei —30° C noch keine Zustandsänderung erfahre. Diesem ersten Vertreter der Gashydrate schlossen sich in den folgenden Jahrzehnten die Hydrate von F_2, H_2F_2, HCl, HBr, HJ, H_2S, H_2Se, PH_3, AsH_3, SbH_3, SO_2, CO_2, N_2O, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_2H_4, C_2H_2 und CH_3Cl an. Aber auch Flüssigkeiten: Br, CS_2, CCl_4, CF_4, $CHCl_3$, CHF_3, C_2H_5Cl und viele andere halogensubstituierte Grenzkohlenwasserstoffe, und feste Körper, wie Jod, mußten in die Klasse der Gashydratbildner aufgenommen werden, denn die mit der Bildung und dem Zerfall verknüpften Erscheinungen zeigten den gemeinsamen eigentümlichen Charakter der Verbindungen dieser Stoffe mit Wasser.

Die Analyse der Gashydrate bot stets neue Schwierigkeiten, die sowohl in der Beschaffung einer vollkommen reinen Analysensubstanz, als auch in der einwandfreien Durchführung der Analyse bestanden. Die Angaben über die Zusammensetzung von Gashydraten wichen daher stark voneinander ab. Selbst nachdem Roozeboom (1) nachgewiesen hatte, daß jeder Temperatur eine feste Dissoziationstension des Hydrats entspricht, die mit der Temperatur wächst, und somit die Existenzbedingungen der Hydrate bekannt waren und bei den Analysen bereücksichtigt wurden, gelang es noch nicht, übereinstimmende Analysen zu erhalten. Für das Schwefesdioxydhydrat z. B. wurden die Formeln angegeben: $SO_2 \cdot 15\ H_2O$, $SO_2 \cdot 11\ H_2O$, $SO_2 \cdot 10\ H_2O$, $SO_2 \cdot 9\ H_2O$, $SO_2 \cdot 7\ H_2O$.

Angesichts der sich widersprechenden Tatsachen und der stets erneut auftretenden Analysenschwierigkeiten kam man Ende des vorigen Jahrhunderts zu der Überzeugung, daß die direkte Analyse der Gashydrate überhaupt unmöglich sei. Daher griff man jetzt zu einer anderen Methode, die man als „quantitative Synthese" bezeichnen kann. Wroblewski (2) bediente sich als Erster dieser neuen Methode. Er breitete einen kleinen Tropfen Wasser von bekanntem Gewicht auf einer möglichst großen Fläche in einem mit dem Gas gefüllten abgeschlossenen Gefäß aus und berechnete aus der Druckabnahme in dem konstanten Volumen die Zusammensetzung des Hydrats.

Villard (3) vervollkommnete die Methode, indem er mit verflüssigten Gasen arbeitete und erstreckte seine Untersuchungen auf eine große Anzahl von Gashydraten. 1897 veröffentlichte er sein experimentelles Beweismaterial für seine Theorie, die „Villard'sche Regel". Diese charakterisiert die Gashydrate folgendenmaßen:

Die Gashydrate sind dissoziierbare Verbindungen, die durch Vereinigung von Wasser mit verschiedenen Gasen entstehen und die nur in fe-

stem Zustande existenzfähig sind. Sie kristalliseren alle regulär und besitzen alle dieselbe Zusammensetzung M + 6 H_2O, wenn M ein Molekül des betreffenden Gases ist.

Aber auch die Villard'sche Regel wurde vielfach, und vor allem von de Forcand angegriffen. Dieser berechnete, nach einer später (S. 21) zu besprechenden Methode die Zusammensetzung der Hydrate indirekt. Teilweise führte diese Berechnung zu den gleichen Ergebnissen wie die direkte Untersuchung. In anderen Fällen fand de Forcrand einen höheren oder niedrigeren Wassergehalt. In Tabelle 1 sind den de Forcrand'schen Angaben (4) die experimentellen Ergebnisse Villards, soweit solche vorliegen, gegenübergestellt.

Tabelle 1.

Hydratbildner	Wassergehalt nach de Forcrand	Wassergehalt nach Villard
CO_2	6,02	6,1 6,0 6,2 5,9
N_2O	6,06	6,03 5,90 5,91 6,44, 5,96
SbH_3	6,14	
CH_4	6,31	
C_2H_6	6,99	
Cl_2	7,1	6 *1
CH_3Cl	7,28	5,91 6,19 5,98 6,32
SO_2	8,06	6,00 6,05 6,12 6,18
C_2H_5F	8,27	
H_2S	5,69	6 *1
C_2H_2	5,73	
H_2Se	5,80	
PH_3	5,9	

A. II. Geschichte der Edelgashydrate.

1894 fanden Ralleigh und Ramsay als erstes Edelgas das Argon. Da es trotz größten Bemühungen nicht gelang, eine Verbindung dieses Gases mit einem anderen Körper herzustellen, wirkte die Entdeckung des Argonhydrats im Jahre 1896 durch Villard (5) erstaunlich. Das Argonhydrat war, wie die anderen schon bekannten Gashydrate, eine kristalline dissoziierbare Substanz. Ebenso wie die meisten von ihnen ließ es sich durch einfaches Komprimieren von Argon in Gegenwart von Wasser nicht gewinnen. Wurde das Gefäß dagegen an einer Stelle derart abgekühlt, daß sich das Wasser in Eis verwandelte, kristallisierte das Hydrat unter einem Druck von 150 atm bei 0° aus. Villard stellte den Dissoziationsdruck bei 0° zu 150 atm, bei +8° C zu 210 atm fest. Aus diesen Angaben berechnete de Forcrand (6) nach seiner Methode ein 4—5-Hydrat.

*1 Einzelne Versuchsergebnisse sind nicht angegeben. Bouzat (13) fand für das Chlor-Hydrat nach der Villard'schen Methode 6,41, 6,32, 6,47 6,36 H_2O.

Im Jahre 1923 bestätigte de Forcrand die Existenz des Argonhydrats (7), fand aber bei $+0{,}2^0$ C einen Dissoziationsdruck von 98,5 atm. Aus diesem Wert und der Angabe von Villard: Dissoziationsdruck bei $+8^0$ C gleich 210 atm, berechnete er die Zusammensetzung Ar. 5,5 H_2O.

De Forcrand versuchte, auch die anderen Edelgase zu hydratisieren. 1923 gelang ihm die Darstellung des Kryptonhydrats (8). Es bildete sich im Cailletet'schen Apparat in Berührung mit Eis. Er maß folgende Dissoziationsspannungen:

Temperatur in Grad C.	0	+4,8	+10,3	+12,5
Dissoziationsdr. in atm.	14,5	23,5	38,7	47,5

Aus diesen Daten berechnete er folgende Drucke:

Temperatur in Grad C.	Dissoziationsdr. in atm.
—24,8	1
0	14,5
+2	17,78
+4	21,36
+6	26,00
+8	30,91
+10	37,58
+12	45,19

Als kritische Temperatur, d. i. die Temperatur oberhalb deren das Hydrat selbst bei Anwendung beliebig hoher Drucke nicht mehr existenzfähig ist, wird 12,5—13° C angegeben. De Forcrand berechnete die Zusammensetzung: Kr. 5,08 H_2O.

1925 stellte de Forcrand das Xenonhydrat dar (9). Unter einigen Atmosphären Druck bildete es sich im Cailletet'schen Apparat, ohne daß es notwendig war, die Kristallisation durch Eis anzuregen. Er gibt folgende Dissoziationsdrucke an:

Temperatur in Grad C.	Dissoziationsdr. in atm.
+1,4	1,45
+5	2,175
+8	2,987
+10	3,76
+12	4,69
+14	5,955
+16	7,500
+18	9,444
+20	11,89
+22	14,50
+23,5 Krit. Temp.	17,00

Hieraus berechnete de Forcrand den Wassergehalt des Hydrats zu 6,6 H_2O.

Die Dissoziationsdrucke der Edelgashydrate nehmen also vom Argon zum Xenon hin ab. Auch in anderen Gasgruppen steigt die Stabilität der Hydrate mit zunehmendem Atom- oder Molekulargewicht. Helium- und Neonhydrat müßen also noch stärkere Dissoziationstendenzen besitzen, als das an sich schon sehr unbeständige Argonhydrat. De Forcrand teilt mit, daß er Neonhydrat selbst bei Drucken von 2160 atm bei 0° C nicht erhalten konnte. Über Versuche, ein Heliumhydrat herzustellen, ist bisher nicht berichtet worden.

Die Angaben de Forcrands sind die einzigen über die Zusammensetzung der Edelgashydrate. In nachstehender Übersicht sind sie zusammengefaßt:

Errechneter Wassergehalt	Ar. 5,5 H_2O	Kr. 5,08 H_2O	X. 6, 6 H_2
Mögliche Formel	Ar. 5 H_2O Ar. 6 H_2O	Kr. 5 H_2O	X. 6 H_2O X. 7 H_2O

Über die Zusammensetzung der Edelgashydrate ist also noch nichts sicheres bekannt. Vor allem ist die Formel für Kryptonhydrat zweifelhaft, da es sehr unwahrscheinlich ist, daß dieses Hydrat weniger Wasser enthalten soll, als Argon- und Xenonhydrat.

B. I. Xenonhydrat.

a) Quantitative Synthese.

Wie bereits oben erwähnt, gibt es bislang kein einwandfreies Verfahren, Gashydrate zu analysieren. Daher wird, um nähere Angaben über die Zusammensetzung des Xenonhydrates zu gewinnen, die andere Möglichkeit, die „Quantitative Synthese" benutzt.

Nach den Angaben von de Forcrand ist das Xenonhydrat bei 0° dicht oberhalb einer Atmosphäre beständig. Zu den Versuchen konnte deshalb folgende einfache Apparatur benutzt werden. (Abbildung 1 Seite 9).

Das Rohr A ist ungefähr 2 m lang und unten erweitert. Über der Erweiterung ist eine Abzweigung mit Hahn angesetzt, dessen Küken durch eine Klammer in Sitz gepreßt wird. Der Inhalt der erweiterten Stelle ist gleich dem Inhalt des Rohres B bis zum Rückschlageventil. Das Rohr B ist zum Rückschlageventil 80 cm lang, der mittlere Teil ist graduiert (Bü-

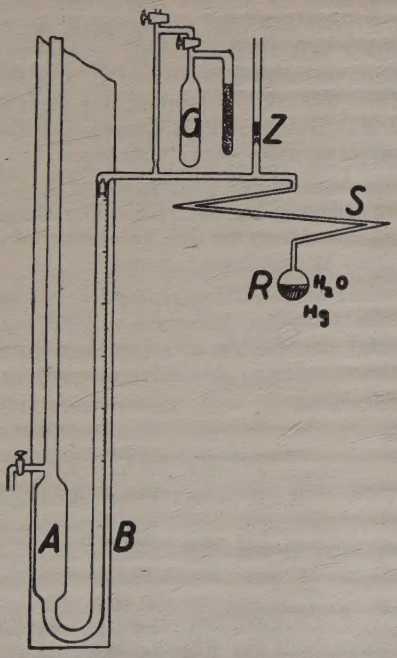

Abbildung 1.

rettenrohr 50 ccm). Die Nullmarke liegt in der Höhe des Hahnes. A und B sind auf einem Brett befestigt, an dem eine Millimeterteilung angebracht ist. G ist das Vorratsgefäß für das Edelgas. Bei C ist an eine Verzweigung die Vakuumleitung angeschlossen. Zum Evakuieren dient eine dreistufige Quecksilberdampfdiffusionspumpe, mit einer Ölkapselpumpe als Vorvakuum. An den Rohransatz mit dem Zerschlageventil Z ist ein Gefäß mit A-Kohle angesetzt, um das Edelgas aus der Apparatur zurückzugewinnen. S ist eine Spirale aus dünnem Glasrohr, die in das Reaktionsgefäß endet. Die Spirale ist so elastisch, daß das Reaktionsgefäß während der Versuche dauernd kräftig geschüttelt werden kann. Als Reaktionsgefäß wird ein Kölbchen von ungefähr 3 ccm Inhalt benutzt. Vor dem Ansetzen wird es bis fast zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt und gewogen. Dann wird aus einer 1-ccm Bürette destilliertes Wasser eingetropft, das Kölbchen wieder gewogen und an die Apparatur angesetzt.

Vor Inbetriebnahme wird die Apparatur mit Preßluft bis 4 atm auf Druckfestigkeit geprüft.

Die Erweiterung des Rohres A wird mit Quecksilber gefüllt und die Apparatur auf Hockvakuum evakuiert. Das Reaktionsgefäß wird mit flüssiger Luft gekühlt, um ein Abpumpen des Wassers zu vermeiden. Nach dem Evakuieren wird der Hahn in der Pumpenleitung geschlossen, das Xenon aus G in die Apparatur gebracht und in R kondensiert. Hierauf wird die Leitung an der verengten Stelle abgeschmolzen.

Die Reinheit des benutzten Xenons zeigte sich an der Kondensationsgeschwindigkeit. Ließ man das Gas verdampfen, so kondensierte es sich nach erneutem Kühlen mit flüssiger Luft wieder vollkommen in 1—2 Sekunden. Der Höhenunterschied in A und B war dann gleich dem Barometerstand. Der Dampfdruck des Xenons, der nach Peters und Weil (14) bei der Temperatur der flüssigen Luft (ungef. 87° abs) 0,05 mm ist, war an der Millimetererteilung nicht mehr abzulesen.

Zunächst wird die Menge des vorhandenen Xenons bestimmt. In A wird durch die obere Öffnung Hg eingefüllt. Die Druckänderung kann an der Millimeterteilung, die Abnahme des Volumens an dem in 1/10 ccm geeichten Teil des Rohres B abgelesen werden.

Nennen wir das Volumen des Apparates bis zur Marke O des Büretrohres v_x, so ist das jeweilige Volumen v_1 bzw. v_2 gleich $v_x - va_1$ bzw. $v_x - va_2$, wenn va_1 und va_2 die zu den Drucken p_1 und p_2 gehörenden Werte des Quecksilberstandes in der Bürette sind.

Nach den Gasgesetzen ist

$$v_1 \cdot p_1 = v_2 \cdot p_2$$

Setzt man $v_1 = v_x - va_1$ und $v_2 = v_x - va_2$, dann ergibt sich

$$v_x = \frac{va_2 \cdot p_2 - va_1 \cdot p_1}{p_2 - p_1}$$

Aus folgenden 3 Maßreihen ergibt sich als Mittelwert für das Volumen der Apparatur bis zur Marke Null der Bürette 76,6 ccm.

Stand des Hg in d. Bürette	Gesamtdruck in mm	v_v
0,3	790	
11,4	925	76,1
17,3	1016	77,3
35,1	1450	76,3
40,1	1645	77,3
9,1	897	76,2
20,7	1076	76,8
31,1	1323	76,4
45,8	1951	
5,6	849	76,3
22,7	1121	76,5
32,8	1382	76,7
43,5	1829	

Bei einem Überdruck von 27 mm Hg nimmt das Xenon bei Zimmertemperatur (16,4°) diesen Raum von 76,6 ccm ein. Das Volumen des Vorhandenen Xenons unter Normalbedingungen ergibt sich hieraus zu 75,5 ccm.

Die Löslichkeit des Xenons in dem vorhandenen Wasser (0,203 g) kann vernachläßigt werden, denn bei 0° lösen sich nur 0,04 ccm, bei 20° 0,02 ccm.

Nach diesen Vorbereitungen kann mit den eigentlichen Versuchen begonnen werden. Um eine Hydratbildung zu bewirken, wird das Reaktionsgefäß mit Eis gekühlt und der Druck erhöht. Bis zu einem Gesamtdruck von 1550 mm ist eine Hydratbildung nicht zu beobachten. Wird dagegen durch Kühlen mit Eis-Kochsalzmischung das Wasser im Reaktionsgefäß an einer Stelle gefroren, dann setzt bei diesem Druck die Hydratbildung sofort ein. Das Hydrat bildet kleine farblose Kristalle, die sich an den Wänden des Reaktionsgefäßes absetzen. Das Steigen des Quecksilbers in der Bürette ist bei der Hydratbildung mit einer Lupe gut zu verfolgen.

Bei den folgenden Versuchen wird, um einen Einschluß von Wasser im Hydrat möglichst zu vermeiden, folgendermaßen vorgegangen: Bei einem Druck von ungefähr 1300 mm Hg wird, wieder durch Kühlen mit Eis-Kochsalzmischung, in dem Wasser ein Eiskeim gebildet. Darauf setzt die Hydratbildung sofort ein, die unter Kühlen mit schmelzendem Eis ihren Fortgang nimmt. Nach einiger Zeit wird das Eis unter dem Reaktionsgefäß entfernt und ein Teil des Quecksilbers aus dem Manometer abgelassen. Da die Temperatur über 0° steigt, muß das Eis im Reaktionsgefäß schmelzen und ist so der Hydratbildung zugänglich gemacht. Es wird dafür gesorgt, daß etwas Hydrat erhalten bleibt um als Reaktionskeim zu dienen. Bei einer Druckerhöhung setzt jetzt die Hydratbildung sogleich wieder ein. Alle 4 Stunden werden ca. 5 ccm Quecksilber in das Manometer eingefüllt, was eine Druckerhöhung um 20 mm bewirkt. Durch die langsame Drucksteigerung soll eine schnelle Bildung größerer Mengen Hydrat vermieden werden, da hierbei leicht Wasser eingeschlossen werden kann. Anfänglich sinkt der Druck in der angegebenen Zeit immer

auf 1144 mm. Wird kein Quecksilber mehr eingefüllt, so ist selbst nach drei Tagen keine weitere Druckabnahme festzustellen. Wie später (S. 9) gezeigt wird, ist 1144 mm der Dissoziationsdruck des Xenonhydrates bei 0°. Ist die Hydratbildung schon weiter fortgeschritten, dann sinkt der Druck so langsam, daß selbst nach 60 Stunden der Druck von 1144 mm noch nicht erreicht ist. Es müssen, um schneller eine weitere Hydratbildung zu erreichen, etwas höhere Drucke angewandt werden. Es ist aber nicht anzunehmen, daß sich bei diesen höheren Drucken jetzt ein Hydrat anderer Zusammensetzung bildet, da der Dissoziationsdruck beim Zerfall des Hydrats durch Druckerniedrigung stets konstant bleibt. Die Versuche werden fortgesetzt, bis bei einem Druck von ungef. 1500 mm in 24 Stunden keine Druckabnahme mehr festzustellen ist.

Die Menge des aufgenommenen Xenons wird folgendermaßen berechnet: 76,6 ccm ist das Volumen der Apparatur bis zur Nullmarke der Bürette. Ist p der Gesamtdruck zu Ende des Versuches, und v_h der Stand des Quecksilbers in der Bürette, dann ist das nicht aufgenommene Gasvolumen bei Zimmertemperatur

$$v_r = \frac{(76{,}6 - v_h) \cdot p}{760}$$

Das gesuchte Volumen v_a ist dann gleich dem Volumen des vorhandenen Xenons, vermindert um das auf 0° reduzierte v_r.

Es wurden 3 Synthesen durchgeführt. Tabelle 2 bringt eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Zimmertemp.	Stand des Hg in der Bürette	p	vr_0	Umges. Xenon in ccm	Mol
14,2	51,5	1153	36,1	39,4	0,00176
15,5	50,1	1149	37,2	38,3	0,00171
14,8	51,2	1152	36,5	39,0	0,00174

Um nachzuprüfen ob beim Ansetzen und Evakuieren die eingewogene Wassermenge unverändert geblieben war, würde nach Beendigung der Versuche das Kölbchen abgeschnitten, gewogen und in einem Exikator solange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr festzustellen war. Die Gewichtsdifferenz war die gleiche wie beim Einwiegen, nämlich 0,203 g oder 0,01127 Mol. Aus dem Molverhältnis des vorhandenen Wassers und des bei den einzelnen Versuchen aufgenommenen Xenons ergeben sich für das Xenonhydrat die Wassergehalte:

X. 6,39 H_2O X. 6,59 H_2O X. 6,48 H_2O.

Alle 3 Synthesen zeigen also, daß die Zahl der Wassermolekeln im Xenonhydrat kleiner als 7 ist.

B. I. b. Die Dissoziationsdrucke.

Anschließend an jede der im Abschnitt B. I. a. beschriebenen Synthesen wurde der Dissoziationsdruck des Hydrats bei 0° ubestimmt. Aus dem

Manometer wurden etwa 20 bis 30mal einige Tropfen Quecksilber abgelassen und nach 10 Minuten der Druck abgelesen, es zeigte sich jedesmal eine Druckabnahme. War aber der Druck von 1144 mm erreicht, dann stellte sich dieser Druck in der angegebenen Zeit immer wieder ein. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei einer Unterschreitung des Druckes von 1144 mm Hydrat solange zerfällt, bis dieser Wert wieder erreicht ist. Wurden statt der wenigen Tropfen 2—3 ccm Quecksilber abgelassen, dann stieg, solange Hydrat vorhanden war, der Druck in etwa 30 Minuten auf 1144 mm.

Der Dissoziationsdruck des Xenonhydrats bei 0^0 ist also gleich 1144 mm.

Um die höheren Dissoziationsdrucke für Temperaturen über 0^0 zu messen — die Dissoziationsdrucke wurden bis 24^0 C bestimmt — mußte die Apparatur abgeändert werden. Der linke bisher verwendete Teil wird mit einem Ventil verbunden und an dieses das Gefäß R und ein Manometer angeschlossen (Abb. 2).

In das Gefäß R, das einen Inhalt von 2,2 ccm hat, werden 1,8 ccm Wasser eingefüllt. M ist ein Manometer für Feinmessungen bis 50 Atm. in $^1/_5$ Atm. unterteilt. Es ist mitsamt der Zuleitung mit Glycerin gefüllt, um das Volumen der Apparatur möglichst zu verringern. Zur Prüfung der Dichtigkeit wird der neue Teil einem Druck von 50 Atm. ausgesetzt. Die bei diesem Druck eingeschlossene Gasmenge wird bestimmt.

Beim Evakuieren wird R und die Zuleitung zu M mit flüssiger Luft gekühlt, um ein Abpumpen des Wassers und ein Ausströmen des Glycerins

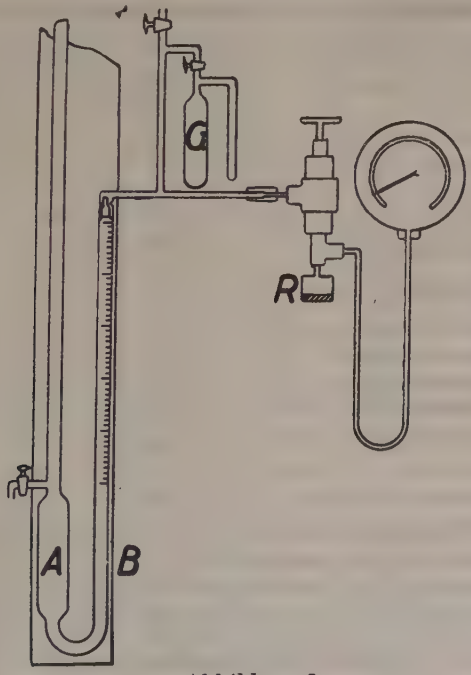

Abbildung 2.

zu vermeiden. Ist Hochvakuum erreicht, so wird das Xenon aus dem Vorratgefäß G in R kondensiert, das Ventil geschlossen und die flüssige Luft unter R und später unter der Zuleitung zu M entfernt. R wird dann solange mit schmelzendem Eis gekühlt, bis sich der Dissoziationsdruck des Henonhydrats bei 0° 1144 mm = 1,505 atm. eingestellt hat. Nun läßt man das Eis mit dem R gekühlt schmelzen und das Wasser sich unter Rühren auf Zimmertemperatur erwärmen. Das Wasser befindet sich in einem Dewar-Gefäß. Die Erwärmung auf Zimmertemperatur erfolgt in ungefähr 8 Stunden. Für jede Temperatur wird der Dissoziationsdruck am Manometer abgelesen. Erfolgt die Erwärmung schneller, in ungefähr 4 Stunden, z. B. wenn sich das Wasser in einem mit Asbestpapier isoliertem Becherglas befindet, so stellen sich die gleichen Drucke wie bei langsamer Erwärmung ein. Daraus kann man schließen, daß die Abweichungen von den wirklichen Gleichgewichtsdrucken innerhalb der Ablesefehler liegen. Die Temperatur wird mit einem $^1/_{10}$-Grad Thermometer bestimmt. Oberhalb Zimmertemperatur erfolgt die langsame Erwärmung durch elektrische Heizplatte mit Vorschaltwiderstand. Bei den 3 verschiedenen Meßreihen ergaben sich für die Drucke nur Unterschiede von 6 Einheiten in der zweiten Dezimale.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Zum Vergleich sind in Spalte 6 die de Forcrand'schen Werte angeführt. Die Bildungswärmen sind mit der Clausius-Clapayron'schen Gleichung aus den gefundenen Dissoziationsdrucken berechnet. (s. S. 00).

Temperatur	Messung I	Messung II	Messung III	Mittelw.	Diss. Dr. nach de F.	Bildgs. wärme
0,0				1,505		
1,4					1,45	
2,0	1,88	1,90	1,90	1,89		17,3
4,0	2,34	2,37	2,36	2,36		16,9
5,0					2,175	
6,0	2,90	2,89	2,93	2,91		16,2
8,0	3,59	3,64	3,62	3,62	2,987	17,1
10,0	4,51	4,48	4,54	4,52	3,76	17,6
12,0	5,65	5,70	5,70	5,69	4,69	18,5
14,0	7,04	6,98	7,01	7,02	5,955	17,1
16,0	8,61	8,65	8,63	8,63	7,500	17,1
18,0	10,56	10,62	10,60	10,59	9,444	17,2
20,0	12,81	12,79	12,85	12,82	11,89	16,2
22,0	15,54	15,63	15,61	15,61	14,50	17,1
23,5					17,00	
24,0	18,95	19,00	19,03	18,98		17,0

Tabelle 3.

B. I. c. Berechnung der Zusammensetzung nach der Methode von de Forcrand.

De Forcrand ging, wie schon erwähnt, von dem gewohnten Wege, die Zusammensetzung der Gashydrate durch Analyse oder Synthese zu bestimmen, ab und berechnete die Zusammensetzung indirekt. Auf die

Grundlagen und die Methode seiner Berechnung sei im Folgenden näher eingegangen:

1884 stellte Trouton die nach ihm benannte Regel auf, wonach der Quotient aus der molekularen Verdampfungswärme L und der Siedetemperatur T in absoluter Zählung für verschiedene Flüssigkeiten nahezu konstant ist. Wenn L in kleinen Kalorien ausgedrück wird, ist L/T im allgemeinen ungefähr gleich 21.

Im Jahre 1901 machte de Forcrand darauf aufmerksam (10), daß die von Matignon (11) für die Dissoziation der Metallchloridammoniakate berechnete Beziehung Q/T (Q = latente Zersetzungswärme) Werten zwischen 30 und 32 entspricht. Die einmal für die Verdampfung und das anderemal für die Dissoziation gültigen Quotienten haben also nicht denselben Wert. Sie werden aber sowohl für die Verdampfung als auch für die Dissoziation und für die allotropen Umwandlungen alle nahezu 32, wenn man der Verdampfungswärme L die Schmelzwärme S und die Verbindungswärme q hinzufügt. Denn in der Trouton'schen Formel: L/T = const, bezeichnet L die molare Verdampfungswärme eines Gases. In der für die Dissoziation angewandten Formel Q/T = const, umfaßt Q drei Wärmestufen, nämlich L die Verdampfungswärme, die molare Schmelzwärme S und q die Verbindungswärme des verfestigten Gases mit einem festen Körper, in dem hierbei ohne Änderung des physikalischen Zustandes eine feste Verbindung entsteht. Die beiden Quotienten L/T und $Q/T' = \frac{L+S+q}{T'}$ sind also direkt nicht miteinander vergleichbar. Fügt man dagegen in dem ersten Ausdruck zu der Verdampfungswärme L die Schmelzwärme S hinzu, so werden die Werte beider fast konstant und nach de Forcrand gilt für alle Körper:

$$\frac{L+S}{T} = \frac{L+S+q}{T'} = \frac{Q}{T'} = K$$

Für CO_2, NH_3 und H_2O zeigte de Forcrand die Gültigkeit der ganzen Formel, d. h. daß die beiden Beziehungen $\frac{L+S}{T}$ und $\frac{L+S+q}{T'}$ einander gleich und konstant sind. Die Anwendbarkeit der Formel $\frac{L+S}{T} = K$ wies er für Chlor, Brom, Jod, Glykol, Trimethylcarbinol und viele andere organische Stoffe nach (12). Für die Konstante ergaben sich Werte zwischen 28 und 32. Das Gesetz zeigt also eine Genauigkeit von 7 Proz., wenn man als Mittel 30 annimmt.

Mit Hilfe dieser allgemeinen Beziehung Q/T = K = 30 berechnete de Forcrand Molekulargewichte, Verdampfungs-, Schmelz- und Verbindungswärmen verschiedener Körper mit großer Annäherung. Die Zusammensetzung eines Hydrats bestimmte er auf folgende Weise: Er berechnete die Bildungswärme Q des Hydrats aus flüssigem Wasser und Gas mit Hilfe der Clausius-Clapayron'schen Gleichung aus den Dissoziationsdrucken. Dann bestimmte er, wenn experimentell nicht meßbar, durch

Extrapolation die Temperatur T', bei der der Dissoziationsdruck p gleich 1 atm wird. Mit der von ihm in Analogie zur Trouton'schen Regel aufgestellten Gleichung

$$\frac{Q'}{T} = 30 \text{ cal} = 0{,}030 \text{ Kcal}$$

errechnete er dann die molekulare Bildungswärme Q' des Hydrats aus Eis und Gas. Die Differenz $Q - Q'$ ist dann gleich der Schmelzwärme des im Hydrat vorhandenen Wassers. Dann muß $n = \frac{Q - Q'}{w}$ die Anzahl der Wassermolekeln im Hydrat sein, wenn w die molekulare Schmelzwärme des Wassers ist.

Im Folgenden ist die Berechnung der Zusammensetzung des Xenonhydrats nach der de Forcrand'schen Methode durchgeführt.

In Tabelle 3 auf Seite 19 sind in der letzten Spalte die aus den Dissoziationsdrucken berechneten Bildungswärmen des Hydrats aus flüssigem Wasser und Eis angeführt. Der Berechnung liegt die Clausius-Clapayron'sche Gleichung in der Form

$$Q = R \frac{T \cdot T'}{T - T'} \ln \frac{p}{p'}$$

zugrunde. T' ist immer die niedrigere Temperatur und p' der dieser Temperatur entsprechende Druck. Der Fehler, der bei der Berechnung von Q durch die Temperaturmessung entsteht (T auf $^1/_{10}$ Grad genau) beträgt maximal 10%. Der durch die Unterschiede in der Druckmessung verursachte Fehler bleibt unter diesem Wert (2—5 Prozent).

Der Mittelwert der Bildungswärme ist 17,2 Kcal. T' findet man mit Hilfe der Clausius-Clapayron'schen Gleichung, wenn $Q = 17{,}2$, $T = 273$, $p = 1{,}505$ und $p' = 1$ gesetzt wird. Man erhält $T' = 269{,}6$ Grad. Q' ist demnach $269{,}6 \cdot 0{,}03 = 8{,}1$ Kcal. Die Zahl der Wassermolekeln im Hydrat wäre also

$$\frac{17{,}2 - 8{,}1}{1{,}44} = 6{,}3.$$

B. I. d. Das Kristallsystem und die röntgenographische Untersuchung.

Um ein Präparat zu erhalten, das zur Bestimmung des Krystallsystems und zur röntgenographischen Untersuchung dienen sollte, wurde das Hydrat in ein Quarzröhrchen eingeschmolzen. Um ein Röhrchen mit Hydrat zu füllen, wird statt der Zuleitung zum Ventil an die auf Seite 9 beschriebene Apparatur ein Normalschliff angesetzt, an dessen Konus das Quarzröhrchen angekittet ist. Es ist am freien Ende zugeschmolzen und auf eine Länge von $^1/_2$ cm mit Wasser gefüllt. Beim Evakuieren wird das Abpumpen des Wassers wieder durch Kühlen mit flüssiger Luft vermieden. Es wird so viel Gas in den Röhrchen kondensiert, daß bei einer Länge von 6—7 cm sich ein Druck von etwa 70—80 atm einstellt. Wenn alles Gas kondensiert ist, wird das Röhrchen mit dem Sauerstoffgebläse abgeschmolzen.

Das Hydrat in diesen Röhrchen wurde mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. Es reagiert nicht auf polarisiertes Licht. Wird zwischen Praparat und Analysator ein Glimmerblättchen gebracht, so ist das Blickfeld gleichmäßig rot. Das Hydrat kristallisiert also regulär.

Mit dem Mikroskop (ohne Polarisator) konnte auch durch Abkühlen und Erwärmen des Röhrchens, Bildung und Zerfall des Hydrats verfolgt werden. Bei der Bildung zeigten sich Oktaeder, die sich vergrößerten, bis das freie Wachstum durch die Wandungen des Röhrchens begrenzt wurde.

Da das Xenonhydrat in den Röhrchen bis weit über Zimmertemperatur beständig war, konnte zur röntgenographischen Untersuchung eine der gebräuchlichen Debye-Kammeras verwendet werden. Das Ergebnis der Röntgenaufnahmen ist aber nicht zufriedenstellend. Bei Verwendung von Kupferstrahlung zeigen sich nur wenige schwache Linien. Die Aufnahmen lassen sich zwar vermessen und kubisch indizieren, aber eine Intensitätsauswertung ist nicht möglich. In folgender Tabelle sind zwei solche Aufnahmen ausgewertet.

2ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	J^2	J
26,5	13,3	53	51	3	111
30,0	15,0	67	68	4	002
34,5	17,3	88	85	5	012
46,0	23,0	153	152	9	122; 003
51,0	25,5	185	187	11	311
56,3	28,1	222	224	13	320
67,0	33,5	306	306	18	411; 330

Tabelle 4.

Tabelle 5 bringt die Auswertung einer Aufnahme mit Molybdänstrahlung. Auch hier ist nur die Vermessung möglich. Man sieht, daß bei dieser Aufnahme teilweise sich die gleichen Indizes ergeben, wie bei den Aufnahmen mit Kupferstrahlung. Rechnet man die zu den übereinstimmenden Indizes gehörenden $\sin^2\vartheta$ -Werte dieser Aufnahme um für Cu-Strahlung (durch Multiplikation mit dem Quadrat der Differenz der Wellenlängen), so ergeben sich die in der letzten Spalte der Tabelle 5 angeführten Werte, die mit den bei der Cu-Aufnahme gefundenen $\sin^2$-Werten gut übereinstimmen.

2ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	J^2	J	$\sin^2\vartheta$ umger. f. Cu-Strah.
12,0	6,0	10,9	10,8	3	111	51,1
13,7	6,85	14,2	14,4	4	002	68,0
15,7	7,85	18,6	18,2	5	012	87,9
20,7	10,35	32,1	32,4	9	122; 003	151.8
23,9	11,95	42,9	43,2	12	222	
27,7	13,85	57,3	57,6	16	004	

Tabelle 5.

Die Kantenlänge des Elementarbereichs errechnet sich aus dem gemeinsamen Teiler der $\sin^2\vartheta$-Werte nach der Gleichung

$$\frac{\lambda}{4\,a^2} = 3{,}60 \cdot 10^{-3}$$

zu a = 5,92 Å.

a läßt sich aber auch finden nach der Gleichung:

$$a^3 = \frac{M \cdot L \cdot Z}{D}$$

Hierin bedeutet M das Molekulargewicht des X. $6\,H_2O$ = 239, L ist das Gewicht eines Wasserstoffatoms $1{,}65 \cdot 10^{-24}$, Z die Zahl der Molekeln im Elementarbereich, für die 1 angenommen wird, D die Dichte des Xenonhydrats. Die Dichte ist gleich $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Molekularvolumen}}$. Man kann annehmen, daß sich das Molekularvolumen des Xenonhydrats additiv aus den Molekularvolumina der Komponenten ergibt. Das Atomvolumen des festen Xenons ist 37,7, das von 6 H_2O ergibt sich zu 98, wenn man dem Wasser im Henonhydrat die Dichte 1,1 zuspricht — die Dichte des Wassers im $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ ist gleich 1,18. Als Molekularvolumen des Xenonhydrats ergibt sich unter diesen Voraussetzungen 134. Die Dichte wird = 1,78. Wir setzen diese Werte in die obige Gleichung ein und erhalten

$$a^3 = \frac{239 \cdot 1{,}65 \cdot 1}{1{,}78} = 222$$

$$a = 6{,}05\ \text{Å}$$

in guter Übereinstimmung mit dem röntgenographisch gefundenen Wert. Nur ist die Tatsache auffallend, daß sich nur ein Molekül Hydrat im Elementarbereich befindet.

B. I. e. Die Zusammensetzung.

Die Synthesen hatten ergeben, daß der Wassergehalt im Xenonhydrat bestimmt kleiner als 7 ist. Die de Forcrand'sche Berechnungsmethode führte zu 6,3 H_2O. Rechnet man mit einem ganzzahligen Verhältnis von Wasser und Xenon im Hydrat, so muß die Formel des Hydrats

$$X \cdot 6\,H_2O$$

sein. Die Zugehörigkeit des Hydrats zum regulären Kristallsystem wäre auch bei einer Zusammensetzung: $X \cdot 5\,H_2O$ oder $X \cdot 7\,H_2O$ nicht zu erklären.

B. II. Kryptonhydrat.

a) Quantitative Synthese.

Die quantitative Synthese des Kryptonhydrats wird nach dem gleichen Prinzip durchgeführt, wie die des Xenonhydrats. Da das Kryptonhydrat aber wesentlich höhere Dissoziationstensionen besitzt als das Xenonhydrat, kann nicht mehr eine Glasapparatur benutzt werden. Abbildung 3 zeigt eine Skizze der Apparatur, in der sowohl die Synthese durchgeführt wurde als auch die Dissoziationsdrucke gemessen wurden.

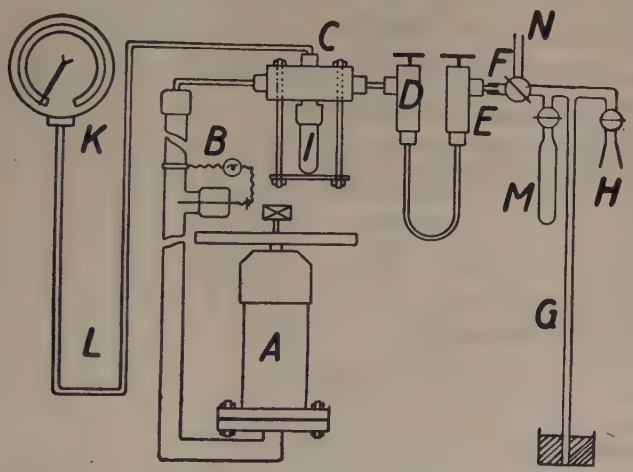

Abbildung 3.

A ist ein Kompressor aus Stahl. (Der Plan hierzu ist gemeinsam mit F. Steinberg entworfen worden). Der Aufbau dieses Kompressors geht aus Abbildung 4 hervor.

Der Zylinder des Krompressors wurde in einer Zylinderschleiferei (Fa. F. Rietschel, Bonn) ausgeschliffen und poliert, auf genaue Zylinderform geprüft und der Durchmesser bestimmt. Er beträgt 31,650 $\pm$ 0,005 mm. Aus dem Radius des Zylinders und der Verschiebung des Kolbens kann man also die Volumenänderung bestimmen. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, drückt sich der Kolben mit steigendem Druck zusammen, wodurch die Lederdichtung (schraffiert gezeichnet) immer fester an die Zylinderwand gepreßt wird und dadurch absolut dicht schlißt. Da sich hierbei die Länge des Kolbens ändert, kann dessen Verschiebung nicht genau an der Schraubenspindel, die den Kolben bewegt, gemessen werden. Darum sind Spindel und Kolben durchbohrt, und ist durch diese Bohrung eine Stange geführt, die im Kolbenboden verschraubt ist, die also die wahre Verschiebung des Kolbens anzeigt. Sie trägt eine Messingplatte mit eingeritztem Fadenkreuz. Das an den Kompressor angeschlossene Rohr ist aus

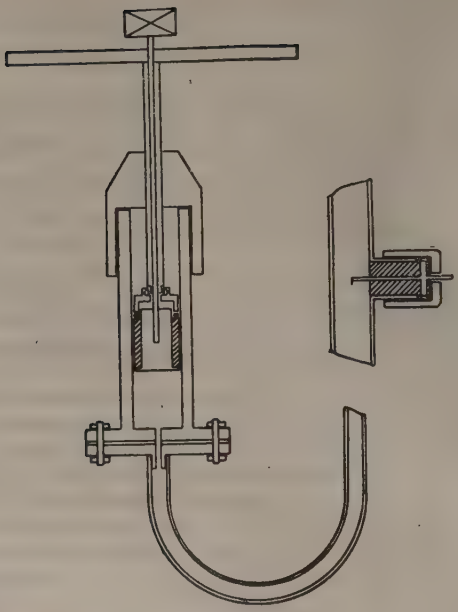

Abbildung 4.

Stahl. Als Nullmarke ist bei B ein elektrischer Kontakt isoliert eingeführt. Das Volumen von B bis zum oberen Ende des Rohres ist gleich dem Hubvolumen. Der Kompressor wird mit Quecksilber gefüllt. Zuerst wird soviel Quecksilber eingelassen, bis es ca. 1 cm unter dem oberen Rand des Zylinders steht. Dann wird das Quecksilber im Zylinder mit im Vakuum entwässertem Glycerin bis zum Überlaufen überschichtet und dann der Kolben, ohne daß sich Luftblasen bilden, in den Zylinder gedrückt und verschraubt. Quecksilber wird nachgefüllt, bis beim höchsten Stand des Kolbens das Lämpchen H eben aufleuchtet. Das ist die Nullstellung. Die Niveaudifferenz des Quecksilbers bei diesem Stand ist ca. 80 cm. An die Hochdruckpumpe schließt sich ein Kreuzstück C an. Mit diesem sind das Manometer K, das Ventil D und das Reaktionsgefäß J — letzteres aus Durobax-Glas der Fa. Schott und Gen., Jena — verbunden. J ist 10 cm lang und hat einen äußeren Durchmesser von 16 mm, die lichte Weite ist 10,2 mm. Die Verbindung Metall — Glas an dieser Stelle erfolgt — in gleicher Weise wie bei Dampfkesseln die Verbindung zum Wasserstandsrohr — über eine Gummistopfbüchse. (Diese Methode bewährte sich wesentlich besser als hochdruckfeste Dichtungen mit Siegellack, Picein oder Wood'scher Legierung. Das Gefäß ist leicht auswechselbar, Hochdruck- und Vakuumdichtigkeit sind sofort zu erreichen). Der obere Teil des Reaktionsgefäßes ist mit einem Glaskörper, von 8,5 cm Länge und 9,8 mm Durchmesser, ausgefüllt. Der Glaskörper wird von

einem Stift aus V2A-Stahl getragen. Weiter befinden sich in J zum Rühren zwei Kugeln aus V3M-Stahl, die durch zwei Magnete auf und ab bewegt werden. Das Manometer K ist das gleiche, wie das auf Seite 16 beschriebene. Es it mit Glycerin gefüllt. Ebenso ist die Stahlkapillare vom Manometer bis L mit Glycerin, von L bis kurz unterhalb des Anschlusses an C (ca. 90 cm) mit Quecksilber gefüllt, um ein Ausfließen des Glycerins aus dem Manometer beim Evakuieren zu vermeiden. Die Zuleitung zum Manometer und das Manometer selbst sind mit einem Mantel umgeben, der von Leitungswasser durchflossen wird, um die Temperatur des Manometers und der Zuleitung konstant zu halten. Bei einer Temperatur des Leitungswassers von 10^0 C und Atmosphärendruck zeigt das Manometer in Folge der Quecksilbersäule in der Zuleitung 1,24 atm an. Von den abgelesenen Drucken müssen also 0,24 atm subtrahiert werden, um die wirklichen Drucke zu erhalten. Das Ventil E ist mit D durch ein U-Rohr aus Kupfer verbunden. Um zu prüfen, ob der beschriebene Teil der Apparatur hochdruckfest und hochdruckdicht ist, wurde an E eine Preßluftbombe angeschlossen und die Apparatur einem Druck von 50 atm ausgesetzt. Selbst nach 2 Tagen war bei gleicher Zimmertemperatur eine Druckabnahme in der Apparatur nicht festzustellen. Dann wurde an E mit einem Dichtungskonus ein Metallrohr F angeschlossen, das in die Zuleitung zum Hahn III hineinragt und mit dieser mittels Picein vakuumdicht verbunden ist. Bei N ist die Hochvakuumpumpe, eine dreistufige Quecksilberdampfdiffusionspumpe mit einer rotierenden Ölkapselpumpe als Vorvakuum angeschlossen. G ist ein Quecksilbermanometer. An den Schliff P wird ein Glasrohr angesetzt, das die eingewogene Menge Wasser, die in Hydrat überführt werden soll, enthält. Beim Evakuieren wird das Wasser mit flüssiger Luft gekühlt, dann der Hahn III so gestellt, daß der rechte Teil der Apparatur abgeschlossen ist, und statt des Rohres bei P der Ansatz M mit flüssiger Luft gekühlt. Das Wasser destilliert dann nach M und wird so von der gelösten Luft befreit. Dies ist nach 2—3 Stunden beendet und nun wird die Verbindung zum Reaktionsgefäß J hergestellt und dieses mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Bei Zimmertemperatur destilliert dann das Wasser in 12—15 Stunden nach J. Es wurde hier nicht mit flüssiger Luft gekühlt, um das hochdruckfeste Glas nicht allzu starken Temperaturschwankungen auszusetzen. In einigen Vorversuchen mit Wassermengen von 0,3 g zeigte sich, daß der Gewichtsverlust bei der Destillation höchsten 0,0002 g beträgt. Der Vorratskolben mit Krypton wird ebenfalls bei P angesetzt und das Krypton in M durch Kühlen mit flüssiger Luft kondensiert. Die Reinheit des benutzten Kryptons erwies sich jetzt durch die Kondensationsgeschwindigkeit und den Dampfdruck, der beim Kühlen mit frisch bereiteter flüssiger Luft (T = ca. 80^0 abs.) 4,5 mm betrug *1 und bei Zugabe neuer Mengen Krypton aus dem Vorratskolben sich immer in weniger als einer halben Minute wieder einstellte. Bei geschlossenem Ventil D wird das Krypton jetzt im U-Rohr

*1 Nach Justi (12) ist der Dampfdruck des Kryptons bei
75^0 abs 1,808 mm
80^0 abs 4,062 mm
85^0 abs 9,096 mm

zwischen D und E kondensiert. Nach Schließen von E und Öffnen von D kann das Krypton in den linken Teil der Apparatur einströmen. Dann wird auch D geschlossen. Durch die letzte Kondensation ist erreicht, daß bei Nullstellung des Kompressors der Druck in der Apparatur größer als 1 atm ist.

Die Volumenbestimmung der Apparatur erfolgt ebenso wie die beim Xenonhydrat. Die Verschiebung des Kolbens bei einer Volumenänderung wird mit einem Kathetometer, an dem 0,01 mm abgelesen werden können, gemessen. Die Einstellungen des Kathetometers auf einen unveränderten Stand des Kolbens schwanken um $\pm$ 0,01 mm. Der Druck wurde 10 Minuten nach jeder Volumenänderung abgelesen. Die Messungen wurden in den ersten Nachmittagsstunden durchgeführt, da die Zimmertemperatur zu dieser Zeit gut konstant blieb. Sie betrug 17,7° und schwankte um höchstens 0,2°. Der Raum wurde nur zu den Ablesungen betreten, die nicht über eine Minute dauerten. Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die

Kath. Stand	Differenz mm	Volum. diff. cm³	Vol. Änderung cm³	Druck	Berechnetes Volumen			
					1)	2)	3)	4) 5)
386,23				5,78				
343,17	43,06	33,84	33,84	11,42	68,9			
321,40	21,77	17,13	50,97	22,27	68,9	68,9		
315,02	6,38	5,02	55,99	30,67	69,1	69,0	69,2	
311,50	3,52	2,77	58,76	38,80	69,1	69,1	69,3	69,2
309,15	2,35	1,85	60,61	46,78	69,1	69,3	69,2	69,3
								69,3
386,24				5,78				
359,12	27,12	21,33	21,33	8,36	69,1			
337,48	21,64	17,03	38,36	12,98	69,2	69,2		
316,11	21,37	16,78	55,13	28,28	69,2	69,3	69,3	
309,15	6,96	5,48	60,61	46,78	69,2	69,1	69,1	69,(

Tabelle 6.

Messungen. Die unter (1) angeführten Volumina sind berechnet aus der ersten Ablesung und jeder folgenden, die unter (2) angeführten aus der zweiten Ablesung und den folgenden, usw. Die Unterschiede in den einzelnen Werten für das Volumen entstehen durch die Ablesefehler bei der Druckmessung. Die Löslichkeit des Kryptons im Wasser ist ohne Einfluß, denn die gelöste Gasmenge ändert sich maximal um 0,1 cm³, wodurch selbst bei kleinstem Volumen nur eine Druckänderung von 0,01 atm bedingt wird.

Der Mittelwert für das Volumen beträgt: 69,1 cm³. Bei der ersten Füllung und einer Einstellung auf das Volumen von 69,1 cm³ herrschte bei 17,7° C Zimmertemperatur 5,87 atm Druck. Daraus ergab sich die Menge des vorhandenen Kryptons zu 376,1 cm³. Bei einer zweiten Füllung für die

dritte Synthese waren die Daten: 18,2° und 6,24 atm, die vorhandene Menge Krypton also 404,1 cm³.

Bei 0° und genügend hohem Druck — von ungefähr 35 atm an — wird das Wasser, das an den Wänden des Gefäßes J und an dem Füllkörper sitzt, ohne Berührung mit Eis langsam in Hydrat übergeführt. Das Hydrat bedeckt die Wände mit farblosen undurchsichtigen Kristallen wie ein Rauhreif. Die Hauptmenge Wasser, die sich auf dem Boden von J befindet, reagiert erst, wenn durch Kühlen mit Eis-Kochsalzmischung ein Eiskristall vorhanden ist, oder wenn die Kugeln, die sich in J bewegen, Hydrat von den Wänden gelöst und in das Wasser gebracht haben.

Die Geschwindigkeit der Hydratbildung steigt dann mit wachsendem Druck. Setzte z. B. bei 0° C die Hydratbildung bei einem Druck von 47 atm ein, so wurden in der ersten Stunde ungefähr 25 cm³ Krypton in Hydrat übergeführt, in weiteren drei Stunden 35 cm³. Bei 20 atm wurden unter den gleichen Bedingungen in der ersten Stunde 10 cm³, in den folgenden drei Stunden 15 cm³ Gas vom Wasser aufgenommen. Wurden die Stahlkugeln in J nicht bewegt, so verlief die Hydratbildung langsamer.

Zur Durchführung der Synthese wurde die Zimmertemperatur bestimmt, der Stand des Kompressorkolbens bei Nullstellung am Kathetometer abgelesen, das Reaktionsgefäß mit Eis gekühlt und der Druck durch Verkleinerung des Volumens auf etwa 35 atm erhöht, bis sich Hydrat an den Wänden abgesetzt hatte. Dann wurden die Kugeln dauernd bewegt und der Druck auf 1—2 atm über den Dissoziationsdruck bei 0° C (14,47 atm), also auf ungefähr 16 atm erniedrigt, um ein langsames Einsetzen der Hydratbildung zu erreichen. In mehreren Stunden sank der Druck jetzt nur um 0,2—0,3 atm. Nach 6 Stunden war keine Druckabnahme mehr festzustellen. In Abständen von 6 Stunden wurde der Druck um je 2 atm erhöht. In 4 Tagen war so das kleinste Volumen und ein Druck von etwa 38 atm erreicht. War der Druck 24 Stunden konstant geblieben, dann wurde er auf 14,76 atm erniedrigt und der Stand des Kolbens am Kathetometer abgelesen. Der Druck von 14,76 atm wurde deshalb gewählt, weil erstens dieser Wert dicht oberhalb des Dissoziationsdruckes bei 0° C liegt und zweitens dann das Manometer auf einen Teilstrich (15,00 atm) eingestellt werden konnte.

Anfänglich waren 0,3433 g Wasser eingewogen worden. Nachdem 2 Synthesen durchgeführt waren, wurde durch Kühlen der Kohle mit flüssiger Luft das Krypton in den Vorratskolben zurückgeholt. Gleichzeitig wurde auch das Reaktionsgefäß mit flüssiger Luft gekühlt. Dann wurde es abgenommen und mit Kugeln und Füllkörper gewogen. Nach dem Austrocknen im Vakuumexikator zeigte sich eine Gewichtsabnahme von 0,3442 g.

In einem neuen Gefäß *1 von gleichen Dimensionen wie das erste, wurde die dritte Synthese durchgeführt. Die Menge des vorhandenen Wassers war 0,3037 g.

*1 Bei den Versuchen zersprangen mehrere Reaktionsgefäße. Allgemein läßt sich über die Widerstandsfähigkeit der Gläser sagen, daß sie hohe Drucke nicht beliebig lange Zeit vertragen. Sie können aber für

Die Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die Messungen. Die Ablesungen wurden vorgenommen, wenn die Zimmertemperatur eine halbe Stunde konstant geblieben war.

Temperatur		Kathetom. Stand		Differenz	R	Druck
Anfang	Ende	Anfang	Ende			
17,7	18,1	386,24	326,64	59,60	46,87	14,76
19,2	18,5	386,32	326,68	59,64	46,90	14,76
18,2	17,9	384,68	328,40	56,28	44,26	14,76

Aus der Differenz des Kathetometerstandes am Anfang und Ende des Versuchs konnte die Volumenverringerung R berechnet werden und damit war das Volumen $V_e = 69{,}1 - R$). Da aber durch den Unterschied zwischen Anfangs- und Endtemperatur das Volumen des Quecksilbers in dem Kompressor nicht konstant war wurde eine Korrektion angebracht. Für Quecksilber ist $\frac{1}{v}\frac{dv}{dt} = 182 \cdot 10^6$. Die 209 cm³ Quecksilber, die sich im Kompressor befanden, änderten also für 1° Temperaturunterschied ihr Volumen um 0,04 cm³. Tabelle 8 bringt in der ersten Spalte die korrigierten Endvolumina V_e. Aus diesen und dem Enddruck ergibt sich die Menge V_r des nicht gebundenen Gases. Die zweite Spalte der Tabelle bringt das auf 0° reduzierte Volumen V_{r0}. Die Differenz zwischen vorhandenem und nicht gebundenem Gas ergibt die in Hydrat übergeführte Gasmenge. Zu den so berechneten Werten wird noch 0,1 cm³ addiert, da dieses Gasvolumen zu Beginn der Messungen schon im Wasser gelöst war. In Spalte 3 der Tabelle 8 sind die aufgenommenen Gasmengen V_a angegeben.

Ve_k ccm	Vr_o ccm	Va ccm	Wasser g	Zusammensetzung
22,21	308,7	67,5	0,3442	$Kr \cdot 6{,}36\, H_2O$
22,23	308,6	67,6	0,3442	$Kr \cdot 6{,}35\, H_2O$
24,85	346,1	58,7	0,3035	$Kr \cdot 6{,}43\, H_2O$

Tabelle 8.

B. II. b. Die Dissoziationsdrucke.

Die für die Synthese benutzte Apparatur diente auch zur Messung der Dissoziationsdrucke, die für 0—12° C bestimmt wurden. Da die Einstellung des Gleichgewichts oft mehrere Stunden dauerte, wurde ein Thermo-

kürzere Zeit wesentlich höheren Drucken ausgesetzt werden (etwa 100 atm), als denjenigen, durch die sie schließlich zerstört werden (etwa 40 atm).

stat mit Thermoregulator als Temperaturbad benutzt. (Beim Xenonhydrat war das nicht erforderlich, da sich das Gleichgewicht in der Metallapparatur sehr viel schneller einstellte). Die unter der Zimmertemperatur liegenden Temperaturen wurden mit Hilfe einer gekühlten Kochsalzlösung, die durch ein im Bad befindliches Spiralrohr getrieben wurde; hergestellt. Die Temperaturen blieben auf $\pm$ 0,05° konstant.

Zu Beginn jeder Bestimmung wurde das Reaktionsgefäß auf 0° abgekühlt und der Druck auf etwa 47 atm eingestellt. Durch Hydratbildung sank er auf etwa 39 atm.

Zur Bestimmung des Druckes bei 12° C wurde der Thermostat auf diese Temperatur eingestellt. In 30—40 Minuten wurde ein konstanter Druck von 45,48—45,62 atm erhalten. Nach Verminderung dieses Druckes durch Drehen der Spindel am Kompressor, stellte sich dieser Druck immer wieder ein.

Bei 10° lag der Gleichgewichtsdruck schon unter dem Anfangsdruck von 39 atm. Um den Gleichgewichtsdruck zu finden, wurde in Zeitabständen von je 5 Minuten der Druck um je 0,2 atm vermindert. Daß der Gleichgewichtsdruck erreicht war, zeigte sich dadurch, daß nach der Verminderung des Druckes wieder eine Erhöhung auf einen konstanten Wert eintrat.

Ebenso wurde bei allen Temperaturen bis 0° verfahren.

Die gefundenen Dissoziationsdrucke sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die de Forcrand'schen Werte ebenfalls angegeben.

T	Messung			Mittelwert	Werte von de F.	Q
	I	II	III			
0°	14,46	14,44	14,46	14,46	14,5	14,08
2°	17,40	17,50	17,48	17,46	17,78	15,42
4°	21,40	21,46	21,34	21,38	21,36	14,21
6°	25,66	25,74	25,78	25,72	26,00	15,23
8°	31,18	31,22	31,30	31,24	30,91	14,82
10°	37,76	37,68	37,60	37,66	37,58	15,34
12°	45,48	45,60	45,62	45,56	45,19	

Tabelle 9.

Versuche, den Gleichgewichtsdruck „von oben" zu erreichen, d. h. in dem in Gegenwart von Hydrat und freiem Wasser ein höherer Druck eingestellt wurde, ergaben, daß die Einstellung des Gleichgewichts bei der Hydratbildung sehr viel langsamer erfolgt, als beim Zerfall des Hydrats. So sank der Druck bei 0° bei Einstellung auf 14,80 und auch auf 15,00 atm in 15 Stunden nur um 0,04 atm. Noch deutlicher zeigte der folgende bei 6° ausgeführte Versuch, wieviel langsamer die Bildung des Hydrats erfolgte als der Zerfall: Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde der Druck um 1 atm vermindert. Der Druck stieg jetzt in 5 Minuten um 0,8 atm an. Jetzt wurde ein Druck eingestellt, der 1 atm über dem Gleichgewichtsdruck lag. Für das beim Zerfall freigewordene Wasser mußten jetzt die denkbar günstigsten Bedingungen für die Hydratbildung vorlie-

gen. Trotzdem sank der Druck in 5—6 Stunden nur um 0,6 atm. Die Hydratbildung erfolgte also wenigstens 60mal langsamer als der Zerfall. Hieraus können wir schließen, daß die beim Zerfall gemessenen Drucke sehr nahe den Gleichgewichtsdrucken liegen müssen.

B. II. c. Berechnung der Zusammensetzung nach der Methode von de Forcrand.

Der Mittelwert der mit der Clausius-Clapayron'schen Gleichung berechneten Bildungswärmen des Hydrats aus Krypton und flüssigem Wasser ist 14,82 Kal. Zur Ermittlung der Temperatur T', bei der der Dissoziationsdruck 1 atm wird, werden die bekannten Größen in die Clausius-Clapayron'sche Gleichung eingesetzt.

$$Q = R \frac{T \cdot T'}{T - T'} \ln \frac{p}{p'},$$

$$14{,}82 = 2 \frac{273 \cdot T'}{273 - T'} \ln \frac{14{,}46}{1}$$

T' wird gleich 245,4° abs. Die Bildungswärme aus Eis und Gas ist nach de Forcrand T' · 0,03, also gleich 7,36 Kal. Die Zahl der Wassermolekeln im Kryptonhydrat wäre also nach der de Forcerand'schen Berechnungsmethode

$$\frac{14{,}82 - 7{,}36}{1{,}43} = 5{,}23.$$

B. II. d. Das Kristallsystem.

Um das Kryptonhydrat in ein Quarzröhrchen einzuschmelzen, wurde zwischen M und dem Hahn III der auf Seite 15 beschriebenen Apparatur ein Schliff angeblasen und dann genau wie beim Xenonhydrat verfahren.

Die Untersuchung im Polarisationsmikroskop ergab eindeutig, daß auch das Kryptonhydrat regulär kristallisiert. Bei der Bildung des Hydrats zeigten sich Würfel, die sich vergrößerten, bis das freie Wachstum durch die Wandungen des Röhrchens begrenzt wurde.

Von einer röntgenographischen Untersuchung des Kryptonhydrats wurde abgesehen, weil ein noch unbefriedigenderes Ergebnis als beim Xenonhydrat zu erwarten war. Versuche, die Hydrate in Kapillaren aus Lindemann-Glas einzuschmelzen schlugen fehl. Kapillaren in gebräuchlicher Wandstärke (0,1 mm) widerstanden nicht dem nötigen Druck. Dickwandige Kapillaren (1—2 mm) vertrugen keine Behandlung mit flüssiger Luft.

B. II. e. Die Zusammensetzung.

Die Berechnung der Zusammensetzung nach der de Forcrand'schen Methode führte zu 5,23 H_2O. Nehmen wir ein ganzzahliges Verhältnis

von Krypton und Wasser im Hydrat an, so ergäbe sich nach dieser Methode eher die Formel Kr. $5\,H_2O$ als die Formel Kr. $6\,H_2O$. Die Formel Kr. $5\,H_2O$ ist aber nicht möglich, da dann die reguläre Kristallform des Hydrats nicht zu erklären ist.

Da die Synthesen zu Werten von 6,36—6,48 H_2O führten, muß die Formel des Kryptonhydrats

$$Kr.\,6\,H_2O$$

sein, die allen Ergebnissen am besten gerecht wird.

B. III. Argonhydrat.

Villard und de Forcrand stellten Argonhydrat dar und geben als Dissoziationsdruck bei 0^0 150 bzw. 98 Atm. an.

In der auf Seite 15 beschriebenen Apparatur wurde versucht, Argonhydrat darzustellen. Zwischen den Ventilen D und E wurde mit einem T-Stück eine Bombe mit 99,5 prozentigem Argon angeschlossen. Bei Drucken bis zu 200 Atm. war, auch in Berührung mit Eis, eine Bildung von Argonhydrat nicht zu beobachten.

Zusammenfassung.

Xenon- und Kryptonhydrat wurden dargestellt.

Quantitative Synthesen ergaben für das Xenonhydrat die Formeln $X \cdot 6{,}39\,H_2O$; $X \cdot 6{,}59\,H_2O$; $X \cdot 6{,}48\,H_2O$; für das Kryptonhydrat $Kr.\ 6{,}36H_2O$; $Kr \cdot 6{,}35\,H_2O$; $Kr \cdot 6{,}43\,H_2O$.

Nach der de Forcrand'schen Berechnungsmethode ergaben sich die Formeln $X \cdot 6{,}4\,H_2O$ und $Kr \cdot 5{,}2\,H_2O$.

Die Untersuchung der Hydrate im polarisierten Licht zeigte, daß beide Hydrate regulär kristallisieren. Beim Xenonhydrat wurde dies noch durch eine Röntgenaufnahme bestätigt.

Unter der Voraussetzung, daß die Komponenten im Hydrat in einem ganzzahligen Verhältnis stehen, ergibt sich, daß beide Hydrate 6 Molekeln Wasser im Molekül enthalten.

Die Dissoziationsdrucke des Xenonhydrats wurden von $0—24^0$, die des Kryptonhydrats von $0—12^0$ bestimmt.

LITERATURVERZEICHNIS.

(1) Roozeboom, R. 3. 29 (1884).

(2) Wroblewski, C. r. 94, 954 (1882).

(3) Villard, A.ch. (7), 11, 289 (1897).

(4) De Forcrand, C.r. 134, 991 (1902). C.r. 135, 959 (1902).

(5) Villard, C.r. 123, 377 (1896).

(6), (7), (8) De Forcrand, C.r. 176, 355 (1923).

(9) De Forcrand, C.r. 181, 15 (1925).

(10) De Forcrand, C.r. 132, 879 (1901).

(11) Matignon, C.r. 128, 103 (1899).

(12) De Forcrand, A.ch. (7) 28, 531 (1903).

(13) Bouzat, C.r. 177, 1444 (1923).

(14) Peters u. Weil, Z. f. ph. Ch. A. 148, 13 (1930).
W. Schröder, Die Geschichte der Gashydrate. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vortäge, Band 29.

Die Arbeit wurde angefertigt in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Institutes der Universität Bonn. Die Anregung zu dieser Arbeit gab Herr Professor Dr. A. von Antropoff, dem ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die stetige Anteilnahme und die in freundlicher Weise erteilten Ratschläge aussprechen möchte.

Auch Herrn Dozenten Dr. von Stackelberg bin ich für seine freundliche Hilfe bei den kristallographischen und röntgenographischen Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

Das bei der Arbeit benutzte Xenon und Krypton stellte die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen Höllriegelskreuth zur Verfügung, wofür ihr an dieser Stelle gedankt sei.

LEBENSLAUF.

Geboren wurde ich, Bernhard Braun, am 10. März 1909 zu Bedburg Kr. Bergheim als Sohn des Postinspektors Jakob Braun und seiner Ehefrau Sibilla, geborenen Cremer. Ab Ostern 1915 besuchte ich die Volksschule und ab Ostern 1919 das Staatliche Gymnasium zu Neuß. Dies verließ ich Ostern 1928 mit dem Reifezeugnis und widmete mich an den Universitäten Bonn und Berlin dem Studium der Chemie, Physik und Mathematik. Im Wintersemester 1933/34 und Sommersemester 1934 begann ich die vorliegende Arbeit unter Anleitung von Professor Dr. A. von Antropoff als 1. Prüfungsarbeit für die wissenschaftliche Staatsprüfung. Diese bestand ich im November 1934. Darauf setzte ich mein Studium fort und legte die beiden chemischen Verbandsexamina ab. Im Februar 1935 nahm ich die Arbeit als Doktorarbeit wieder auf und beendete sie zu Beginn des Sommersemesters 1936. Die mündliche Promotionsprüfung bestand ich am 27. Mai 1936.